

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105857
(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

D06M 13/463

(21)Application number : 2000-297922

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : SHIRATO KAZUTAKA
OGURA NOBUYUKI
TAGATA HIDEJI

(54) LIQUID SOFTENER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a softener composition having excellent activity kept under severe rinsing conditions.

SOLUTION: This liquid softener composition comprises (a) a polymer obtained by polymerizing a specific unsaturated nitrogen-containing compound and having 100,000–6,000,000 weight-average molecular weight and (b) a water-insoluble quaternary ammonium salt or a water-insoluble tertiary amine having one or more 14–36C alkyl groups or the like in the molecule or a salt thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.10.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

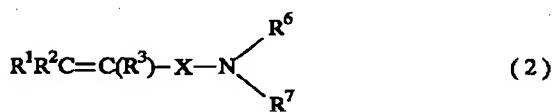
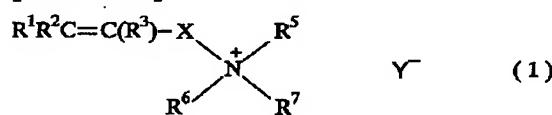
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The liquid softening agent constituent with which the weight average molecular weight obtained by carrying out the polymerization of the compound of the following general formula (1) and/or the compound of the following general formula (2) contains the quarternary ammonium salt of the water-insoluble nature which has one or more the alkyl groups or alkenyl radicals of carbon numbers 14-36 in the (b) molecule in the polymer of 100,000-6,000,000, and a list, tertiary amine, or its salt.

[Formula 1]



R1, R2, and R3 are a hydrogen atom, a hydroxyl group, or the alkyl group of carbon numbers 1-3 among [type, and X is a radical chosen from the alkylene group of carbon numbers 1-12, -COOR8-, -CONHR8-, -OCOR8-, and -R9-OCO-R8-. R8 and R9 are the alkylene groups of carbon numbers 1-5 here. R5 is alkyl group [of carbon numbers 1-3], hydroxyalkyl radical, or R1R2 C=C(R3)-X-. R6 and R7 are the alkyl groups or hydroxyalkyl radicals of carbon numbers 1-3, and Y- is an anion radical.]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a liquid softening agent constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, a lot of garments came to be washed at once with large-capacityizing of a washing machine. Moreover, also making the amount of the water used by one wash from a viewpoint of environmental preservation reduction-ize is performed. For this reason, it is expected that a softening agent is used in the condition that the surfactant originating in a cleaning agent is not enough removed from a rinse water, consequently we are anxious about the fall of flexible effectiveness.

[0003] On the other hand, the technique which blends a cation nature polymer with a softening agent is known. The softening agent constituent which blended with JP,4-228680,A and JP,3-137280,A the polymer which has the specific amino group or the 4th class ammonium is indicated. Moreover, the softening agent constituent containing a cationic polymer is indicated by the Patent Publication Heisei No. 503735 [2000 to] official report. However, even if it uses a constituent given in these official reports on condition that an inadequate rinse which was described above, the fall of flexible effectiveness is not controlled.

[0004]

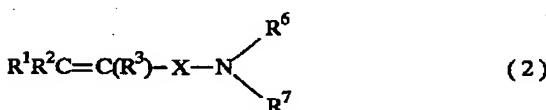
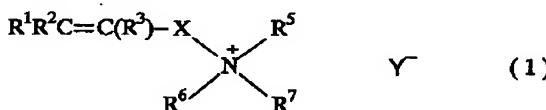
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, even if survival of a surfactant etc. is used for the purpose of this invention in a situation disadvantageous as rinse conditions, it is to offer the softening agent constituent which is excellent in flexible effectiveness.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the liquid softening agent constituent containing the quaternary ammonium salt of the water-insoluble nature to which the weight average molecular weight obtained by carrying out the polymerization of the compound of the (a) following general formula (1) and/or the compound of the following general formula (2) has one or more the alkyl groups or alkenyl radicals of carbon numbers 14-36 in the (b) molecule in a list [polymer / of 100,000-6,000,000 / [it is hereafter called the (a) component]], tertiary amine, or its salt [it is hereafter called the (b) component].

[0006]

[Formula 2]



[0007] Inside of [type; R1, R2, and R3 are a hydrogen atom, a hydroxyl group, or the alkyl group of carbon numbers 1-3, and X is a radical chosen from the alkylene group of carbon numbers 1-12, -COOR8-, -CONHR8-, -OCOR8-, and -R9-OCO-R8-. R8 and R9 are the alkylene groups of carbon numbers 1-5 here. R5 -- the alkyl group of carbon numbers 1-3, and a hydroxyalkyl radical -- or it is R1R2 C=C(R3)-X-. R6 and R7 are the alkyl groups or hydroxyalkyl radicals of carbon numbers 1-3, and Y- is an anion radical, and halogen ion, sulfate ion, the alkyl-sulfuric-acid ester ion of carbon numbers 1-3 and the aromatic series sulfonic-acid ion that may be permuted by the alkyl group of carbon numbers 1-3 preferably.] [0008]

[Embodiment of the Invention] the weight average molecular weight obtained by the (a) component of <(a)

component> this invention carrying out the polymerization of the compound of the above-mentioned general formula (1), and/or the compound (it considering as a monomer A group below) of the following general formula (2) -- 100,000-6,000,000 -- it is the polymer of the water-insoluble nature of 200,000-5,000,000 preferably. Weight average molecular weight uses the mixed solvent (phosphate buffer solution) of an acetonitrile and water as an expansion solvent, and asks for a polyethylene glycol as the standard substance with gel permeation chromatography here.

[0009] As a desirable concrete compound, with the compound of a general formula (1) Acryloyl (or methacryloyl) amino alkyl (carbon numbers 1-5) - N, N, and N-trialkyl (carbon numbers 1-3) quarternary ammonium salt, Acryloyl (or methacryloyl) oxy-alkyl (carbon numbers 1-5) - N, N, and N-trialkyl (carbon numbers 1-3) quarternary ammonium salt, N-(omega-alkenyl (carbon numbers 2-10))- N, N, and N-trialkyl (carbon numbers 1-3) quarternary-ammonium-salt, N, N-JI (omega-alkenyl (carbon numbers 2-10))-N, and N-dialkyl (carbon numbers 1-3) quarternary ammonium salt can be mentioned. moreover, as a desirable concrete compound, with the compound of a general formula (2) Acryloyl (or methacryloyl) amino alkyl (carbon numbers 1-5)-N and N-dialkyl (carbon numbers 1-3) amine, Acryloyl (or methacryloyl) oxy-alkyl (carbon numbers 1-5)-N and N-dialkyl (carbon numbers 1-3) amine, N-(omega-alkenyl (carbon numbers 2-10))-N, and N-dialkyl (carbon numbers 1-3) amine can be mentioned. In especially this invention, N, N-diaryl-N, and N-dimethylannmonium salt is good.

[0010] The copolymer to which copolymerization of a monomer A group, a monomer A group, and the unsaturated compound (it considers as a monomer B group below) in which a polymerization is possible was carried out can be used for the polymer of the (a) component of this invention, and, as for the ratio of a monomer A group and a monomer B group, it is desirable in this case a [monomer A group] / [monomer A group + monomer B group] =0.1-1, and that it is especially 0.2-1 from the point of flexible effectiveness at a mole ratio. It is desirable to use the monomer chosen from following (i) - (iv) as a monomer B group, (i) - (iii) a compound are more desirable, and the compound of (i) and (ii) is especially the most desirable from the point of flexible effectiveness.

[0011] (i) An acrylic acid or its salt, a methacrylic acid or its salt, a maleic acid, or its salt, A maleic anhydride or its salt, a styrene sulfonate, a 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid salt, An allyl compound sulfonate, a vinyl sulfonate, a metallyl sulfonate, Sulfopropyl methacrylate, the anion radical content compound (ii) acrylamide chosen from phosphoric-acid Monod omega-methacryloxy alkyl (carbon numbers 1-12), N and N-dimethylaminopropyl acrylic-acid (or methacrylic acid) amide, N and N-dimethyl acrylic (or methacrylic) amide, N, and N-dimethylaminoethyl acrylic-acid (or methacrylic acid) amide, N and N-dimethylaminoethyl acrylic-acid (or methacrylic acid) amide, An N-vinyl-2-caprolactam, the amide group content compound (iii) acrylic-acid (or methacrylic acid) alkyl chosen from an N-vinyl-2-pyrrolidone (carbon numbers 1-5), Acrylic-acid (or methacrylic acid) 2-hydroxyethyl, acrylic-acid (or methacrylic acid)-N, and N-dimethylamino alkyl (carbon numbers 1-5), The ester group content compound (iv) ethylene chosen from vinyl acetate, a propylene, N-butylene, an isobutylene, N-pentene, an isoprene, a 2-methyl-1-butene, The olefinic compound chosen from N-hexene, 2-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, a 2-ethyl-1-butene, styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene.

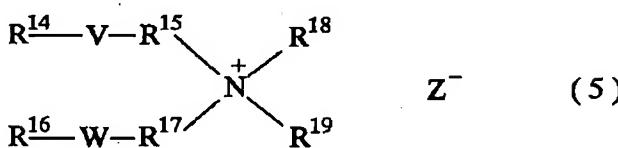
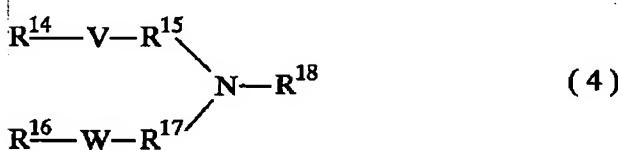
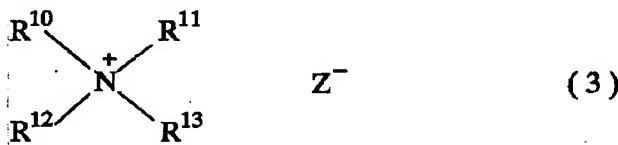
[0012] The (a) component of this invention can obtain for example, a monomer A group and/or a monomer B group by the general radical polymerization reaction. As a polymerization method, bulk polymerization, solution polymerization, or an emulsion polymerization can be used. Moreover, as a polymerization initiator, 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane), a hydrogen peroxide, t-butyl hydroperoxide, a cumene hydroperoxide, methyl ethyl ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, a peracetic acid, a perbenzoic acid, and persulfate can be used. In addition, the rate of monomeric unit A per [which constitutes the polymer] all monomeric units may be a ratio of the unsaturated compound of Monomer A and polymerization nature blended in the case of a polymerization.

[0013] As for the polymer of the (a) component used by this invention, the monomeric unit of the monomer A group origin and the monomeric unit of the monomer B group origin may exist in any of the principal chain in a polymer, or a side chain. Moreover, what carried out the random polymerization, the thing which carried out block polymerization, or the thing which carried out graft polymerization is also available for a monomer A group and a monomer B group.

[0014] It is the quarternary ammonium salt of the water-insoluble nature which has one or more the alkyl groups or alkenyl radicals of carbon numbers 14-36 in a molecule, tertiary amine, or its salt, its compound of following general formula (3) - (5) is desirable from the point of flexible effectiveness, and since especially the compound of a general formula (4) rinses the (b) component of <(b) Component> this invention and it has high flexible effectiveness also in the condition with insufficient conditions, it is desirable.

[0015]

[Formula 3]

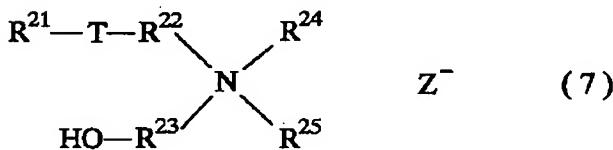
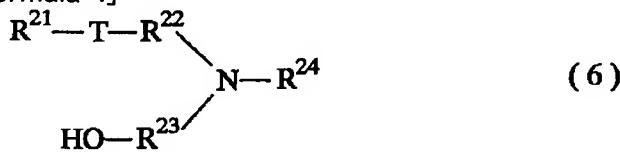


[0016] at least two, the inside of [type, and R10, R11, R12 and R13, -- carbon numbers 14–22 -- it is the alkyl group or alkenyl radical of 16–18 preferably, and the remainder is the alkyl group of carbon numbers 1–3, a hydroxyalkyl radical, or the benzyl of carbon numbers 7–13 that may be permuted. R14 and R16 -- respectively -- independent -- carbon numbers 14–22 -- the alkyl group or alkenyl radical of 14–19 is shown preferably, V and W are $-\text{COO}$ -, $-\text{CONR20}$ -, $-\text{OCO}$ -, and $-\text{NR20CO}$ - independently, respectively, and either is $-\text{COO}$ – or $-\text{OCO}$ – at least preferably. here -- R20 -- a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–3, or a hydroxyalkyl radical -- a hydrogen atom is shown preferably. Moreover, R15 and R17 are the alkylene groups of carbon numbers 1–5, and R18 and R19 are alkyl group [of carbon numbers 1–3], hydroxyalkyl radical, or R14–V=R15–. Z– an inorganic or organic anion -- desirable -- halogen ion, sulfate ion, phosphoric-acid ion, the alkyl-sulfuric-acid ester ion of carbon numbers 1–3, and the fatty-acid ion of carbon numbers 1–12 -- they are halogen ion and the alkyl-sulfuric-acid ester ion of carbon numbers 1–3 especially preferably.] .

[0017] When using the compound of a general formula (4) as a (b) component in this invention, it is desirable from the point of flexible effectiveness to use together the compound chosen from the compound of the following general formula (6) and/or the compound of a general formula (7).

[0018]

[Formula 4]



[0019] Among [type, the alkyl group or alkenyl radical of 14–19 is shown preferably, and R21 is carbon numbers 14–22 and a radical as which T is chosen from $-\text{COO}$ -, $-\text{CONR26}$ -, $-\text{OCO}$ -, and $-\text{NR26CO}$ -. here -- R26 -- a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–3, or a hydroxy alkylene group -- a hydrogen atom is shown preferably. Moreover, R22 and R23 are the alkylene groups of carbon numbers 1–5, and R24 and R25 show the alkyl group or hydroxy alkylene group of carbon numbers 1–3. Z– is the same semantics as the above-mentioned.] .

[0020] It is desirable to contain [compound of general formula (4)]/[the compound of a general formula (6) and/or the compound of a general formula (7)] in this invention by 70 / 30 – 99/1, and the weight ratio of further 80 / 20 – 95/5.

[0021] In this invention, the acid which these may be in the condition of a salt and is used when using this and the compound of a general formula (4) further, the compound of a general formula (4) and has a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, the fatty acid of carbon numbers 1–12, or desirable alkyl sulfuric acid of carbon numbers 1–3 as a (b) component. Moreover, when using these compounds with a salt, you may blend,

after an acid neutralizes beforehand the compound of a general formula (4), and/or the compound of a general formula (6), and an acid may neutralize, after blending with a constituent.

[0022] in addition, the weight which dissolves water-insoluble nature in 100g of 20-degree C ion exchange water in this invention is less than 0.1g -- saying -- this -- "a chemistry great dictionary" -- it can measure by the approach of a publication in the term of 399 pages "a solubility test" of the 9th volume (August 15, 1989 and KYORITSU SHUPPAN Co., Ltd.).

[0023] In order to improve on the level which can be satisfied also with a condition with insufficient rinse conditions of flexible effectiveness, as for the liquid cleaning agent constituent of <liquid softening agent constituent> this invention, it is desirable to contain the (a) component 0.1 to 5% of the weight especially further 0.01 to 5% of the weight 0.01 to 10% of the weight. Moreover, as for especially the (b) component, it is desirable to contain five to 35% of the weight further three to 40% of the weight three to 50% of the weight from the point of flexible effectiveness. Moreover, as for the (a) component / (b) component, 1 / 50 - 1/2 especially 1 / 40 - 1/3 are good at the point of storage stability to a weight ratio.

[0024] The liquid softening agent constituent of this invention has the desirable gestalt of the water solution which diluted the (a) component and the (b) component with water. The water to be used has distilled water or desirable ion exchange water. Moreover, as for water, it is desirable to blend 50 to 85% of the weight preferably 40 to 90% of the weight into a constituent in respect of storage stability.

[0025] Furthermore, as for the liquid softening agent constituent of this invention, it is desirable for 1-8, and the liquid softening agent constituent of this invention with desirable adjusting to 2-7 preferably to apply pH in 20 degrees C of a constituent to the above (a) and the (b) component from the point of storage stability, and to contain a nonionic surface active agent and/or an anionic surfactant [for it to be hereafter called the (c) component] further from flexible effectiveness and the point of storage stability.

[0026] (c) Among components, as a nonionic surface active agent, the polyoxyethylene alkyl ether which has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 8-20 is desirable, and especially the nonionic surface active agent of the following general formula (8) is good.

R₂₇-U-[(R₂₈O)_p-H]_q (8)

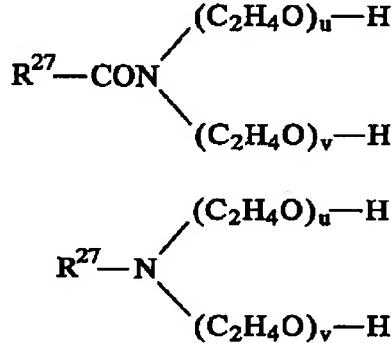
the inside of [type, and R₂₇ -- carbon numbers 10-18 -- it is the alkyl group or alkenyl radical of 12-18 preferably, and R₂₈ is a carbon number 2 or the alkylene group of 3, and is ethylene preferably. moreover, p -- 2-100 -- desirable -- 5-80 -- the number of 10-60 is shown especially preferably. Furthermore U is -O- or -CON-, and -N-, when U is -O-, q is 1, and q is 2 when U is -CON- or -N-.].

[0027] The following compounds can be mentioned as an example of the compound of a general formula (8). R₂₇ shows above semantics among an R₂₇-O-(C₂H₄O) r-H[type. r -- 8-100 -- it is the number of 20-60 preferably.]

R₂₇ shows above semantics among an R₂₇-O-(C₂H₄O) s(C₃H₆O) t-H[type. s and t -- respectively -- independent -- 2-40 -- it may be the number of 5-40 preferably, and ethylene oxide (it is hereafter written as EO) and propylene oxide may be random or a block adduct.]

[0028]

[Formula 5]



[式中、R²⁷は前記の意味を示す。u及びvの合計は5~100、好ましくは

5~80の数である。]

[0029] As for the liquid softening agent constituent of this invention, it is desirable to contain a nonionic surface active agent further one to 8% of the weight 0.5 to 10% of the weight from the point of stability.

[0030] It is desirable to blend a fatty acid or its salts also in an anionic surfactant, it is specifically a caprylic

acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearic acid, oleic acid, or such mixture, and one or more sorts especially chosen from a lauric acid, stearic acid, and oleic acid are good in order to raise the aesthetic property of textiles in this invention. Moreover, palm oil, palm oil, palm kernel oil, and the fatty acid that has the alkyl presentation guided from beef tallow are also desirable.

[0031] As for the liquid softening agent constituent of this invention, it is desirable to be the purpose which raises the aesthetic property of textiles and to contain an anionic surfactant further 0.01 to 5% of the weight 0.01 to 10% of the weight. It is desirable to contain the above-mentioned fatty acid or its salt further 0.01 to 3% of the weight 0.01 to 5% of the weight especially.

[0032] Moreover, as for especially the liquid softening agent constituent of this invention, it is desirable to contain the saturation of carbon numbers 8-22 or the ester compound of unsaturated fatty acid and polyhydric alcohol 0.5 to 5% of the weight 0.1 to 10% of the weight from the point of storage stability. as an ester compound -- triglyceride and a jig resaler -- the monochrome of the id, monoglyceride, and a PENTAE lisle toll, JI, triester, and sorbitan ester are desirable.

[0033] As for the liquid softening agent constituent of this invention, it is desirable to contain preferably 0-1000 ppm of 10-500 ppm of mineral salt, for example, a calcium chloride etc., in respect of storage stability. However, although sodium salt and potassium salt are contained in surfactants, such as fatty-acid salts, the mineral salt mixed in a constituent by use of such a surfactant does not receive the above-mentioned limit.

[0034] As for the liquid softening agent constituent of this invention, it is still more desirable from the point of storage stability to contain the solvent component chosen from ethanol, isopropanol, a glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, and polyoxyethylene phenyl ether. As for especially these solvents component, it is desirable to contain 0.5 to 10% of the weight zero to 20% of the weight in a constituent. In addition, when using ethanol, it is desirable to use polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate denaturation ethanol and 8-acetylation sucrose denaturation ethanol.

[0035] Even if the liquid softening agent constituent of this invention contains components, such as silicone usually blended with a fiber processing agent, perfume (the aroma component especially shown by the component (c) given in JP,8-11387,A and (d) preferably should put together), or coloring matter, it does not interfere.

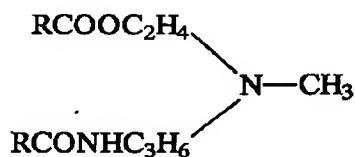
[0036]

[Example] The component used for the example below at the <combination component> is shown.

**A-1: N and N-dimethylaminopropyl methacrylic-acid amide, acrylamide and 70:2:28 (mole ratio) copolymer of an acrylic acid, weight average molecular weight 200,000-A-2 : 8:2 (mole ratio) copolymer of a chlorination diaryl dimethylammonium compound and an acrylic acid, weight average molecular weight 1,700,000 [0037]

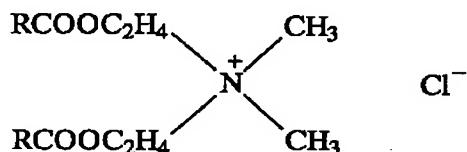
[Formula 6]

• B-1 :



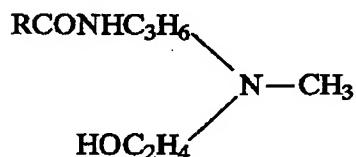
[R : 炭素数17及び15が混合した飽和アルキル基 (炭素数17 : 炭素数15
=60/40、重量比)]

• B-2 :



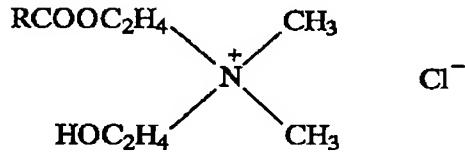
[R ; B-1と同じ。]

• B-3 :



[R ; B-1と同じ。]

• B-4 :



[R ; B-1と同じ。]

[0038] **C-1: The amidation object and the C-3:stearic acid, D-1 of a thing and a lauric acid which were made to add to the thing and C-2:diethanolamide which made an average of 21 mol of EO(s) add to the saturated alcohol of a carbon number 12 an average of 20 mol of EO(s) : stearic acid monochrome, JI, triglyceride mixture (JI: monochrome : Tori = 60:35:5)

**E-1: ethylene glycol, an E-2:calcium chloride, and E-3: -- coloring matter (acid blue 9)

**E-4: Perfume.

[0039] <Preparation approach of constituent> A-1, A-2 component, C-1 to C-3 component, E-1, and E-2 component is dissolved in ion exchange water, and it heats at 60 degrees C. B-1 to B-4 component and D-1 component are added to this, 6 convention hydrochloric-acid water solution and 48% sodium-hydroxide water solution adjust to desired pH, agitating by the homomixer, and E-3 and E-4 component is added after cooling to a room temperature.

[0040] 10 ppm of <art> alkyl (carbon numbers 12-14) benzenesulfonic acid sodium were contained, and the tap water which adjusted pH to 7.5 (20 degrees C) with sodium carbonate put five blouses (acrylic 60% and polyester 20% and nylon 20%) into the washing machine (Toshiba 2 tub type washing machine VH-360 S 1) containing 30L, added 7ml of softening agent constituents of Table 1 further, and stirred for 5 minutes. Then, it dehydrated and

seasoned naturally.

[0041] Ten persons' panelist (the ten 30th generation men) estimated the feel of the blouse (contrast) which performed processing same [without using the blouse which carried out the <evaluation approach of flexibility> above-mentioned processing, and the constituent of Table 1], it was judged on the following criteria, and it asked for the average mark. the average mark -- 0 and less than [1 or more] 2 were evaluated for 0 and less than [2 or more] 2.5, ** and less than 0.5 were evaluated as x for ** and less than [0.5 or more] 1, and 2.5 or more were shown in Table 1.

+ 3: -- +2; very softer than contrast -- +1; softer than contrast -- 0; a little softer than contrast -- [0042]
[equivalent to contrast]

[Table 1]

		実施例		比較例		
		1	2	3	1	2
液体柔軟剤組成物 (重量) 96	A-1	5				
	A-2		10	5		10
	B-1*	12		12		
	B-2		15		15	
	B-3*	2				
	B-4			2		
	C-1	3		3	3	3
	C-2		5			
	C-3	1	1	1	1	1
	D-1	1	1	1	1	1
	E-1	1	1	1	1	1
	E-2	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm
	E-3	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm
	E-4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
イオン交換水		残部	残部	残部	残部	残部
合計		100	100	100	100	100
pH(20°C)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
柔軟性		◎	○	◎	□	×

* B-1、B-3は大部分が塩酸塩の状態で組成物中に存在する。

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-105857

(P2002-105857A)

(43)公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51)Int.Cl.⁷

D 0 6 M 13/463

識別記号

F I

D 0 6 M 13/463

マークコード*(参考)

4 L 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L. (全7頁)

(21)出願番号 特願2000-297922(P2000-297922)

(22)出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 白土 和隆

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72)発明者 小倉 信之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74)代理人 100063897

弁理士 古谷 韶 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体柔軟剤組成物

(57)【要約】

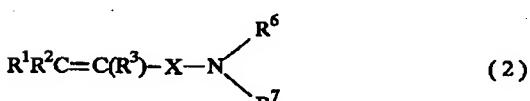
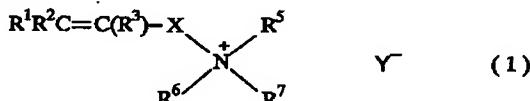
【課題】 不利なすすぎ条件で用いても、柔軟効果に優れる柔軟剤組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 特定の不飽和含窒素化合物を重合して得られる重量平均分子量が100,000~6,000,000の重合体、並びに(b)分子中に1つ以上の炭素数14~36のアルキル基等を有する水不溶性の4級アンモニウム塩又は3級アミン若しくはその塩を含有する液体柔軟剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式(1)の化合物及び／又は下記一般式(2)の化合物を重合して得られる重量平均分子量が100,000～6,000,000の重合体、並びに(b)分子中に1つ以上の炭素数14～36のアルキル基又はアルケニル基を有する水不溶性の4級アンモニウム塩又は3級アミン若しくはその塩、を含有する液体柔軟剤組成物。

【化1】



[式中、R¹、R²、R³は水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基であり、Xは炭素数1～12のアルキレン基、-COOR⁸-、-CONHR⁸-、-OCOR⁸-、-R⁹-OCO-R⁸-から選ばれる基である。ここでR⁸、R⁹は炭素数1～5のアルキレン基である。R⁵は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基又はR¹R²C=C(R³)-X-である。R⁶、R⁷は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、Y⁻は陰イオン基である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液体柔軟剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、洗濯機の大容量化にともない、一度に多量の衣料が洗濯されるようになった。また、環境保全の観点から1回の洗濯で用いられる水の量を低減化させることも行われている。このため、すすぎ水から洗净剤に由来する界面活性剤が十分除去されない状態で柔軟剤が使用されることが予想され、その結果、柔軟効果の低下が懸念される。

【0003】一方、柔軟剤に陽イオン性重合体を配合する技術が知られている。特開平4-228680号公報、特開平3-137280号公報には特定のアミノ基又は4級アンモニウム基を有する重合体を配合した柔軟剤組成物が開示されている。また、特表平2000-503735号公報にはカチオン性ポリマーを含有した柔軟剤組成物が開示されている。しかしながらこれら公報に記載の組成物を、上記したような不十分なすすぎの条件で使用しても柔軟効果の低下を抑制するものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的

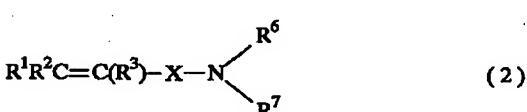
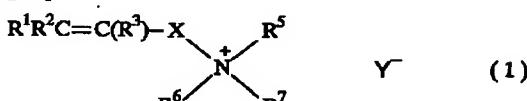
は、界面活性剤の残存等、すすぎ条件としては不利な状況で用いても、柔軟効果に優れる柔軟剤組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)下記一般式(1)の化合物及び／又は下記一般式(2)の化合物を重合して得られる重量平均分子量が100,000～6,000,000の重合体〔以下、(a)成分といいう〕、並びに(b)分子中に1つ以上の炭素数14～36のアルキル基又はアルケニル基を有する水不溶性の4級アンモニウム塩又は3級アミン若しくはその塩〔以下、(b)成分といいう〕、を含有する液体柔軟剤組成物を提供する。

【0006】

【化2】



【0007】[式中；R¹、R²、R³は水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基であり、Xは炭素数1～12のアルキレン基、-COOR⁸-、-CONHR⁸-、-OCOR⁸-、-R⁹-OCO-R⁸-から選ばれる基である。ここでR⁸、R⁹は炭素数1～5のアルキレン基である。R⁵は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基か又はR¹R²C=C(R³)-X-である。R⁶、R⁷は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり、Y⁻は陰イオン基、好ましくはハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオンである。]

【0008】

【発明の実施の形態】<(a)成分>本発明の(a)成分は上記一般式(1)の化合物及び／又は下記一般式(2)の化合物(以下モノマーA群とする)を重合して得られる重量平均分子量が100,000～6,000,000、好ましくは200,000～5,000,000の水不溶性の重合体である。ここで重量平均分子量はアセトニトリルと水の混合溶媒(リン酸緩衝液)を展開溶媒とし、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィーでポリエチレングリコールを標準物質として求めたものである。

【0009】一般式(1)の化合物で好ましい具体的化合物としては、アクリロイル(又はメタクリロイル)アミノアルキル(炭素数1～5)-N, N, N-トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、アクリロイ

ル(又はメタクリロイル)オキシアルキル(炭素数1～5)-N,N,N-トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、N-(ω -アルケニル(炭素数2～10))-N,N,N-トリアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩、N,N-ジ(ω -アルケニル(炭素数2～10))-N,N-ジアルキル(炭素数1～3)4級アンモニウム塩を挙げることができる。また、一般式(2)の化合物で好ましい具体的な化合物としては、アクリロイル(又はメタクリロイル)アミノアルキル(炭素数1～5)-N,N-ジアルキル(炭素数1～3)アミン、アクリロイル(又はメタクリロイル)オキシアルキル(炭素数1～5)-N,N-ジアルキル(炭素数1～3)アミン、N-(ω -アルケニル(炭素数2～10))-N,N-ジアルキル(炭素数1～3)アミンを挙げることができる。本発明では特にN,N-ジアリル-N,N-ジメチルアンモニウム塩が良好である。

【0010】本発明の(a)成分の重合体は、モノマーA群と、モノマーA群と重合可能な不飽和化合物(以下モノマーB群とする)とを共重合させた共重合体を使用することができ、この場合モノマーA群とモノマーB群の比率はモル比で[モノマーA群]/[モノマーA群+モノマーB群]=0.1～1、特に0.2～1であることが柔軟効果の点から好ましい。モノマーB群として下記(i)～(iv)から選ばれるモノマーを用いることが好ましく、(i)～(iii)の化合物がより好ましく、特に柔軟効果の点から(i)、(ii)の化合物が最も好ましい。

【0011】(i) アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸又はその塩、スチレンスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩、アリルスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、リン酸モノ- ω -メタクリロイルオキシアルキル(炭素数1～12)から選ばれる陰イオン基含有化合物

(ii) アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸(又はメタクリル酸)アミド、N,N-ジメチルアクリル(又はメタクリル)アミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリル酸(又はメタクリル酸)アミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリル酸(又はメタクリル酸)アミド、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドンから選ばれるアミド基含有化合物

(iii) アクリル酸(又はメタクリル酸)アルキル(炭素数1～5)、アクリル酸(又はメタクリル酸)2-ヒドロキシエチル、アクリル酸(又はメタクリル酸)-N,N-ジメチルアミノアルキル(炭素数1～5)、酢酸ビニルから選ばれるエステル基含有化合物

(iv) エチレン、プロピレン、N-ブチレン、イソブチレン、N-ペントン、イソブレン、2-メチル-1-ブ

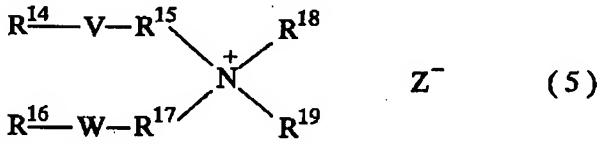
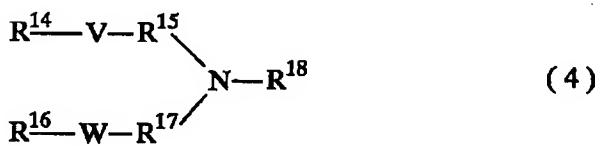
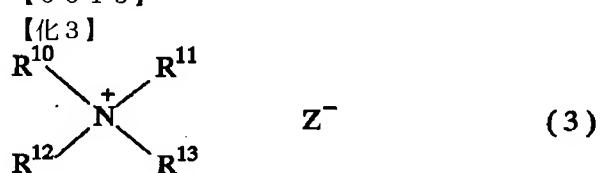
テン、N-ヘキセン、2-メチル-1-ペントン、3-メチル-1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、2-エチル-1-ブテン、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンから選ばれるオレフィン系化合物。

【0012】本発明の(a)成分は、例えばモノマーA群及び/又はモノマーB群とを一般的なラジカル重合反応により得ることができる。重合方法としては、塊重合、溶液重合あるいは乳化重合などを用いることができる。また、重合開始剤としては2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、過酢酸、過安息香酸、過硫酸塩を使用することができる。なお、重合体を構成している全モノマー単位あたりのモノマーA単位Aの割合は、重合の際に配合するモノマーAと重合性の不飽和化合物の比率であってもよい。

【0013】本発明で用いる(a)成分の重合体は、モノマーA群由来のモノマー単位およびモノマーB群由来のモノマー単位が、重合体中の主鎖または側鎖のいずれに存在していても構わない。また、モノマーA群およびモノマーB群が、ランダム重合したもの、ブロック重合したものでも、グラフト重合したものなどでも構わない。

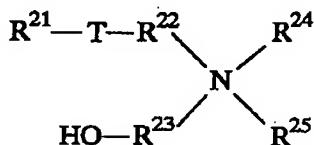
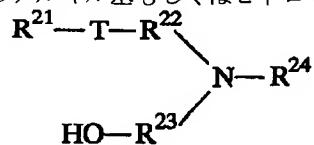
【0014】<(b)成分>本発明の(b)成分は分子中に1つ以上の炭素数14～36のアルキル基又はアルケニル基を有する水不溶性の4級アンモニウム塩又は3級アミンもしくはその塩であり、下記一般式(3)～(5)の化合物が柔軟効果の点から好ましく、特に一般式(4)の化合物がすぎ条件が不十分な状態でも高い柔軟効果を有するため好ましい。

【0015】



【0016】[式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³の少なく

とも2つが炭素数14～22、好ましくは16～18のアルキル基又はアルケニル基であり、残りが炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は置換されても良い炭素数7～13のベンジル基である。R¹⁴、R¹⁶はそれぞれ独立に炭素数14～22、好ましくは14～19のアルキル基又はアルケニル基を示し、V、Wはそれぞれ独立に-COO-、-CONR²⁰-、-OCO-、-NR²⁰CO-であり、好ましくは少なくともいずれか一方が-COO-又は-OCO-である。ここでR²⁰は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、好ましくは水素原子を示す。また、R¹⁵、R¹⁷は炭素数1～5のアルキレン基であり、R¹⁸、R¹⁹は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、好ましくは水素原子を示す。また、R²¹、R²²は炭素数1～5のアルキレン基であり、R²³は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、好ましくは水素原子を示す。



【0019】[式中、R²¹は炭素数14～22、好ましくは14～19のアルキル基又はアルケニル基を示し、Tは-COO-、-CONR²⁶-、-OCO-、-NR²⁶CO-から選ばれる基である。ここでR²⁶は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキレン基、好ましくは水素原子を示す。また、R²²、R²³は炭素数1～5のアルキレン基であり、R²⁴、R²⁵は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキレン基を示す。Z⁻は前述と同一の意味である。]。

【0020】本発明では〔一般式(4)の化合物〕／〔一般式(6)の化合物及び／又は一般式(7)の化合物〕を、70／30～99／1、更に80／20～95／5の重量比率で含有することが好ましい。

【0021】本発明では(b)成分として一般式(4)の化合物、更にこれと一般式(6)の化合物とを使用する場合、これらは塩の状態であってもよく、用いる酸は塩酸、硫酸、リン酸、炭素数1～12の脂肪酸又は炭素数1～3のアルキル硫酸が好ましい。また、これら化合物を塩で用いる場合は、一般式(4)の化合物及び／又は一般式(6)の化合物を予め酸で中和した後、配合してもよく、組成物に配合した後、酸で中和してもよい。

【0022】なお、本発明において、水不溶性とは、20℃のイオン交換水100gに溶解する重量が0.1g未満であることをいい、これは「化学大辞典」第9巻(1989年8月15日、共立出版株式会社)の399頁「溶解度試験」の項に記載の方法で測定することができる。

*キシアルキル基又はR¹⁴-V-R¹⁵-である。Z⁻は無機又は有機の陰イオン、好ましくはハロゲンイオン、硫酸イオン、リン酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～12の脂肪酸イオン、特に好ましくはハロゲンイオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオンである。]。

【0017】本発明では一般式(4)の化合物を(b)成分として使用する場合は、下記一般式(6)の化合物及び／又は一般式(7)の化合物から選ばれる化合物を併用することが柔軟効果の点から好ましい。

【0018】

【化4】

(6)

Z⁻ (7)

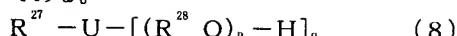
【0023】<液体柔軟剤組成物>本発明の液体洗浄剤組成物は、すぎ条件の不十分な状態でも柔軟効果を満足できるレベルに改善するために、(a)成分を0.01～10重量%、更に0.01～5重量%、特に0.1～5重量%含有することが好ましい。また、(b)成分は、柔軟効果の点から、3～50重量%、更に3～40重量%、特に5～35重量%含有することが好ましい。また、(a)成分／(b)成分は、貯蔵安定性の点から、重量比で1／50～1／2、特に1／40～1／3が良好である。

【0024】本発明の液体柔軟剤組成物は、(a)成分及び(b)成分を水で希釈した水溶液の形態が好ましい。使用する水は蒸留水又はイオン交換水が好ましい。また、水は組成物中に40～90重量%、好ましくは50～85重量%配合することが貯蔵安定性の点で望ましい。

【0025】さらに、本発明の液体柔軟剤組成物は、柔軟効果及び貯蔵安定性の点から、組成物の20℃におけるpHを1～8、好ましくは2～7に調整することが好ましい。本発明の液体柔軟剤組成物は、貯蔵安定性の点から、上記(a)及び(b)成分に加えて更に非イオン界面活性剤及び／又は陰イオン界面活性剤〔以下、(c)成分という〕を含有することが好ましい。

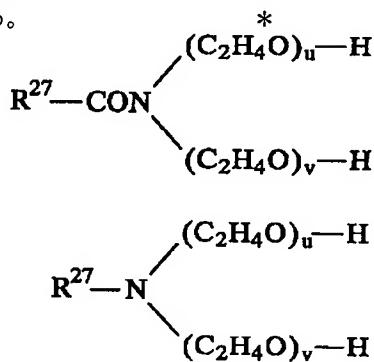
【0026】(c)成分のうち、非イオン界面活性剤としては、炭素数8～20のアルキル基又はアルケニル基を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましく、特に下記一般式(8)の非イオン界面活性剤が良好

である。



[式中、 R^{27} は、炭素数10～18、好ましくは12～18のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{28} は炭素数2又は3のアルキレン基であり、好ましくはエチレン基である。また、pは2～100、好ましくは5～80、特に好ましくは10～60の数を示す。さらにUは-O-又は-CON-、-N-であり、Uが-O-の場合はqは1であり、Uが-CON-又は-N-の場合はqは2である。]。

【0027】一般式(8)の化合物の具体例としては以下の化合物を挙げることができる。



【式中、 R^{27} は前記の意味を示す。u及びvの合計は5～100、好ましくは5～80の数である。】

【0029】本発明の液体柔軟剤組成物は、非イオン界面活性剤を、安定性の点から、0.5～10重量%、更に1～8重量%含有することが好ましい。

【0030】本発明では、繊維製品の風合いを向上させる目的で陰イオン界面活性剤、中でも脂肪酸又はその塩類を配合することが好ましく、具体的にはカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、あるいはこれらの混合物であり、特にラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸から選ばれる1種以上が良好である。また、ヤシ油、パーム油、パーム核油、牛脂から誘導されるアルキル組成を有する脂肪酸も好ましい。

【0031】本発明の液体柔軟剤組成物は、陰イオン界面活性剤を、繊維製品の風合いを向上させる目的で、0.01～10重量%、更に0.01～5重量%含有することが好ましい。特に、上記脂肪酸又はその塩を0.01～5重量%、更に0.01～3重量%含有することが好ましい。

【0032】また、本発明の液体柔軟剤組成物は、貯蔵安定性の点から、炭素数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸と多価アルコールとのエステル化合物を0.1～10重量%、特に0.5～5重量%含有することが好ましい。エステル化合物としては、トリグリセライド、ジグリセライド、モノグリセライド、ペンタエリスルトール

のモノ、ジ、トリエステル、ソルビタンエステルが好ましい。

【0033】本発明の液体柔軟剤組成物は、無機塩、例えば塩化カルシウムなどを0～1000ppm、好ましくは10～500ppm含有することが、貯蔵安定性の点で望ましい。但し、脂肪酸塩類などの界面活性剤にはナトリウム塩やカリウム塩が含まれているが、このような界面活性剤の使用によって組成物に混入する無機塩は上記制限を受けるものではない。

【0034】さらに本発明の液体柔軟剤組成物は、エタノールやイソプロパノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びポリオキシエチレンフエニルエーテルから選ばれる溶媒成分を含有することが、貯蔵安定性の点から好ましい。これら溶媒成分は組成物中に0～20重量%、特に0.5～10重量%含有されることが好ましい。なお、エタノールを使用する場合は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩変性エタノールや8-アセチル化蔗糖変性エタノールを使用することが望ましい。

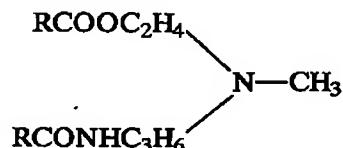
【0035】本発明の液体柔軟剤組成物は、通常繊維処理剤に配合されるシリコーン、香料（特に好ましくは特開平8-11387号公報記載の成分(c)及び(d)にて示された香氣成分の組み合わせ）あるいは色素等の

成分を含有しても差し支えない。

【0036】

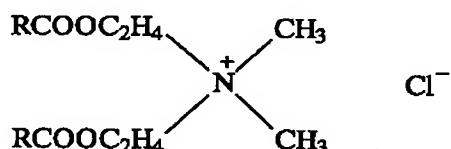
【実施例】<配合成分>以下に実施例に用いた成分を示す。

- ・A-1 : N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリル酸アミド、アクリルアミド及びアクリル酸の70:2:*
- ・B-1 :



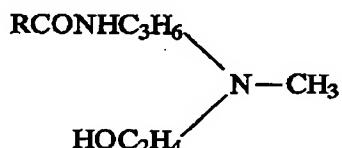
[R ; 炭素数17及び15が混合した飽和アルキル基 (炭素数17:炭素数15 = 60/40、重量比)]

・B-2 :



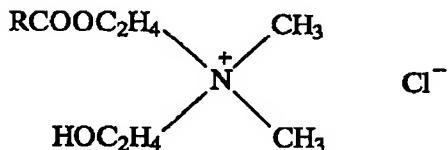
[R ; B-1と同じ。]

・B-3 :



[R ; B-1と同じ。]

・B-4 :



[R ; B-1と同じ。]

【0038】・C-1 : 炭素数12の飽和アルコールにEOを平均21モル付加させたもの

・C-2 : ジエタノールアミドにEO平均20モル付加させたものとラウリン酸のアミド化物

・C-3 : ステアリン酸

・D-1 : ステアリン酸モノ、ジ、トリグリセリド混合 50

物 (モノ:ジ:トリ=60:35:5)

・E-1 : エチレングリコール

・E-2 : 塩化カルシウム

・E-3 : 色素 (アシッドブルー9)

・E-4 : 香料。

【0039】<組成物の調製方法> A-1、A-2成

分、C-1～C-3成分、E-1、E-2成分をイオン交換水に溶解させ、60℃に加熱する。これにB-1～B-4成分とD-1成分を加え、ホモミキサーで攪拌しながら6規定塩酸水溶液と4.8%水酸化ナトリウム水溶液で所望のpHに調整し、室温に冷却後、E-3、E-4成分を加える。

【0040】<処理方法>アルキル(炭素数12～14)ベンゼンスルホン酸ナトリウムを10ppm含有し、炭酸ソーダでpHを7.5(20℃)に調整した水道水が30リットル入った洗濯機(東芝製2槽式洗濯機VH-360S1)に、ブラウス(アクリル60%、ポリエステル20%、ナイロン20%)5枚を入れて、更に表1の柔軟剤組成物7mlを添加して5分間攪拌した。その後、脱水し自然乾燥した。

* 【0041】<柔軟性の評価方法>上述の処理をしたブラウスと表1の組成物を用いずに同様の処理を行ったブラウス(対照)の感触を、10人のパネラー(30代男性10人)により評価し、下記の基準で判定し、平均点を求めた。平均点が2.5以上を◎、2以上2.5未満を○、1以上2未満を□、0.5以上1未満を△、0.5未満を×として評価し表1に示した。

+3：対照より非常に柔らかい

+2：対照より柔らかい

10 +1：対照よりやや柔らかい

0：対照と同等である

【0042】

【表1】

*

		実施例			比較例	
		1	2	3	1	2
液体柔軟剤組成物 (重量%)	A-1	5				
	A-2		10	5		10
	B-1*	12		12		
	B-2		15		15	
	B-3*	2				
	B-4			2		
	C-1	3		3	3	3
	C-2		5			
	C-3	1	1	1	1	1
	D-1	1	1	1	1	1
	E-1	1	1	1	1	1
	E-2	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm	100ppm
	E-3	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm
	E-4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
イオン交換水		残部	残部	残部	残部	残部
合計		100	100	100	100	100
pH(20℃)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
柔軟性		◎	○	◎	□	×

* B-1、B-3は大部分が塩酸塩の状態で組成物中に存在する。

フロントページの続き

(72)発明者 田方 秀次

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4L033 AC02 BA53 BA71 BA86